

# EFEITO DO MOLIBDÊNIO E NIÓBIO NA MICROESTRUTURA, RESISTÊNCIA AO IMPACTO E À CORROSÃO DE AÇOS MICROLIGADOS\*

*Jaqueline Polezi Mazini<sup>1</sup>*

*André Itman Filho<sup>2</sup>*

*Breno Mendes Rabelo Ávila<sup>3</sup>*

*Dirceu da Silva Junior<sup>4</sup>*

*Pedro Gabriel Bonella de Oliveira<sup>5</sup>*

## Resumo

Os aços de alta resistência e baixa liga são largamente utilizados na fabricação de tubulações de petróleo, pois apresentam propriedades mecânicas adequadas de acordo com a norma API. O principal processo de fabricação desses aços é a laminação controlada, no entanto, para peças com geometria complexa, o forjamento é o preferido. Nesse caso, são necessários tratamentos térmicos de têmpera e revenimento para o alcance das propriedades. Além das solicitações mecânicas e da alta pressão que as tubulações devem suportar, esses materiais devem ainda resistir à corrosão causada pela água do mar. Dentro deste contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar a microestrutura, resistência ao impacto e à corrosão de dois aços microligados com diferentes teores de nióbio e molibdênio. Inicialmente dois lingotes de aços foram forjados e posteriormente submetidos aos tratamentos de têmpera e revenimento. A partir da curva de revenimento, uma temperatura média da faixa do endurecimento secundário, segundo resultados da literatura, foi selecionada para a realização dos ensaios de impacto e polarização potenciodinâmica. Os resultados mostram que o aço com maior teor de nióbio apresenta maior resistência ao impacto e à corrosão, enquanto o aço com maior teor de molibdênio apresenta maior dureza.

**Palavras-chave:** Aço microligado; Ferrita acicular; Bainita; Corrosão.

## MOLYBDENUM AND NIOBIUM EFFECT ON MICROSTRUCTURE, IMPACT AND CORROSION RESISTANCE OF MICROALLOYED STEELS

### Abstract

High strength and low alloy steels are widely used in petroleum pipes manufacturing, because presents mechanical properties according to API standard. The main manufacturing process for these steels is the controlled rolling, however, for complex geometry parts, forging is preferred. In this case, quenching and tempering heat treatments are necessary to reach the desired properties. Besides mechanical and high-pressure requests which the pipes must support, these materials must still resist seawater corrosion. In this context, the current work goal is to evaluate the microstructure, impact and corrosion resistance of two microalloyed steels with different niobium and molybdenum content. Initially two steels ingots were forged and subsequently subjected to quenching followed by tempering treatments. From the tempering curve, an average temperature of secondary hardening range, according to literature results, was selected to impact and potentiodynamic polarization tests. The results show that the steel with highest niobium content delivers higher impact and corrosion resistance, while the steel with higher molybdenum content delivers higher hardness.

**Keywords:** Microalloyed steel; Acicular ferrite; Bainite; Corrosion.

- <sup>1</sup> *Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PROPEMM, Instituto Federal do Espírito Santo - IFES, Vitória, ES, Brasil.*
- <sup>2</sup> *Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais, Professor, PROPEMM, Instituto Federal do Espírito Santo - IFES, Vitória, ES, Brasil.*
- <sup>3</sup> *Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PROPEMM, Instituto Federal do Espírito Santo - IFES, Vitória, ES, Brasil.*
- <sup>4</sup> *Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PROPEMM, Instituto Federal do Espírito Santo - IFES, Vitória, ES, Brasil.*
- <sup>5</sup> *Doutorando em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos - USP, São Carlos, SP, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços microligados, também chamados de ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga), representam cerca de 12% da produção mundial e são amplamente utilizados em diversos setores do mercado, especialmente na indústria de extração de petróleo e gás, construção e transporte [1].

Devido às condições de alta pressão que as tubulações devem suportar para atender à indústria petroquímica, são utilizados os aços da série API (*American Petroleum Institute*), uma classe de ARBL. O processo mais utilizado na fabricação destes aços é a laminação controlada. Associado ao processo de fabricação, a utilização de nióbio, titânio e vanádio é importante no desenvolvimento dos aços API. Os teores destes elementos não ultrapassam 0,15% em peso e estes são responsáveis pelo refino de grão, formação de carbonetos e o endurecimento secundário, que contribuem para atender às propriedades mecânicas adequadas [2]. No entanto, na fabricação de peças de geometria complexa, como juntas e conexões para dutos, o processo de forjamento é a opção mais adequada. Desse modo, são necessários tratamentos térmicos de têmpera e revenimento para obter peças com a resistência mecânica e a tenacidade exigidas pela norma API 5L, além da resistência à corrosão adequada ao ambiente marítimo [3].

Conforme a literatura, a microestrutura com ferrita acicular e bainita é uma das mais interessantes para atender às exigências da norma, devido à excelente combinação de resistência e tenacidade [4, 5]. Essa microestrutura é favorecida pela presença de nióbio e molibdênio em solução. Estes elementos influenciam a cinética de decomposição da austenita e favorecem a formação dos constituintes displacivos, tais como a ferrita acicular e a bainita superior, que aumentam a resistência mecânica dos aços microligados [6, 7, 8].

Em contrapartida, estudos mostram que o refino de grão austenítico dificulta a transformação bainítica, pois os contornos de grão atuam como barreiras que impedem o crescimento desta fase [9, 10].

Outro efeito fundamental proporcionado pelos elementos de liga é o endurecimento secundário que acontece durante o revenimento na faixa de temperatura de 400 a 600 °C. Elementos como molibdênio, cromo, nióbio, titânio e vanádio substituem o ferro da cementita  $Fe_3C$  e precipitam como carbonetos finamente distribuídos na matriz [11].

Neste contexto, o objetivo da pesquisa foi avaliar as microestruturas e resistência ao impacto de dois aços microligados, com diferentes teores de nióbio e molibdênio, após têmpera e revenimento. Também foram determinadas as curvas de polarização potenciodinâmica em meio salino.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

Duas diferentes composições químicas de aços microligados foram elaboradas em um forno de indução com capacidade para 300 kg, na fundição do Grupo Metal em Tietê/SP. Após o vazamento, os lingotes foram forjados a 1050 °C em barras com seção quadrada de aproximadamente 38 mm de aresta e 1500 mm de comprimento. Os últimos passes foram realizados com a temperatura mínima de 850 °C para refinar o grão. As barras foram fresadas com 30 mm de lado e recozidas a 930 °C por duas horas para homogeneizar a microestrutura.

Amostras na orientação longitudinal nas dimensões 15x15x100 mm foram submetidas ao tratamento térmico de têmpera a 900 °C por 30 minutos, a fim de obter uma estrutura completamente austenitizada, seguida de resfriamento em água. Posteriormente foram revenidas a 150, 250, 350, 450, 550 e 650 °C por 50 minutos, com resfriamento em ar. Após a usinagem de corpos de prova, foram determinadas as durezas Rockwell na escala B com carga de 100 kgf em todas as temperaturas de revenimento. A temperatura de revenimento de 450 °C foi selecionada para os ensaios de impacto e polarização a partir do valor médio da curva de endurecimento secundário conforme a maioria dos resultados da literatura.

Após preparação metalográfica convencional, as amostras foram submetidas ao ataque químico com o reagente Nital 2% durante 30 segundos. As imagens obtidas foram capturadas no Microscópio Ótico Confocal (MOC) modelo DCM 3D Leica. Foram realizados ensaios de impacto Charpy na temperatura de - 20 °C, de acordo com a norma ASTM E 2316a.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em um equipamento potenciostato, segundo a norma ASTM G5-94. A célula eletroquímica foi preparada utilizando a amostra como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra-eletrodo de platina, em solução de NaCl 3,5% para simular a água do mar. As curvas de polarização potenciodinâmica foram medidas na região potencial de -0,3 a 0,3 V (vs. OCP) a uma taxa de varredura de 1,0 mv/s.

## 2.2 Resultados e Discussão

As composições químicas dos aços são apresentadas na Tabela 1.

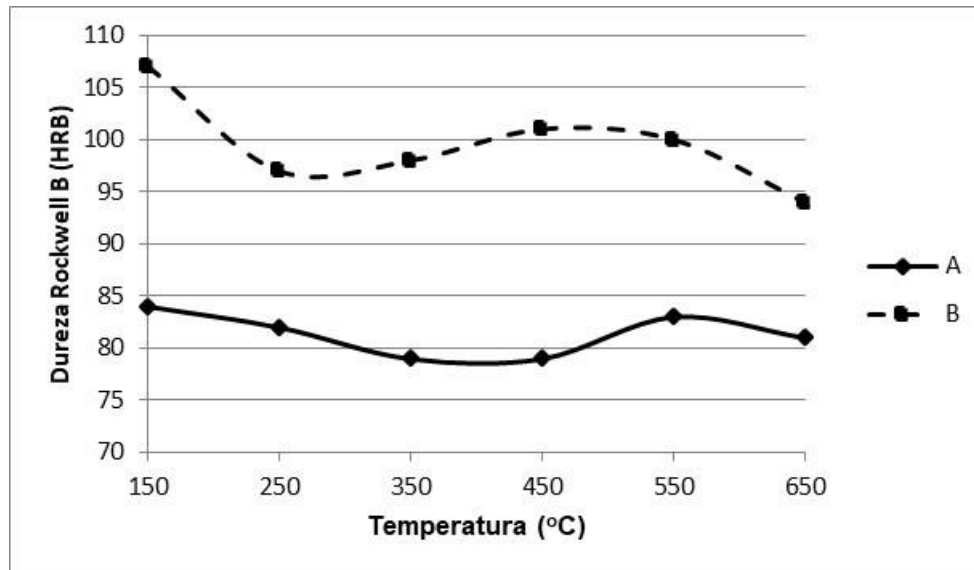
**Tabela 1.** Composições químicas dos aços microligados (percentuais em peso)

Aços	C	Si	Mn	P	S	Mo	N	Nb	Ti	V
<b>A</b>	0,11	0,09	0,33	0,03	0,02	0,05	0,006	0,08	0,01	0,01
<b>B</b>	0,09	0,09	0,42	0,03	0,02	0,16	0,009	0,01	0,01	0,01

Os aços foram denominados como A para 0,08 Nb/0,05 Mo e B para 0,01 Nb/0,16 Mo.

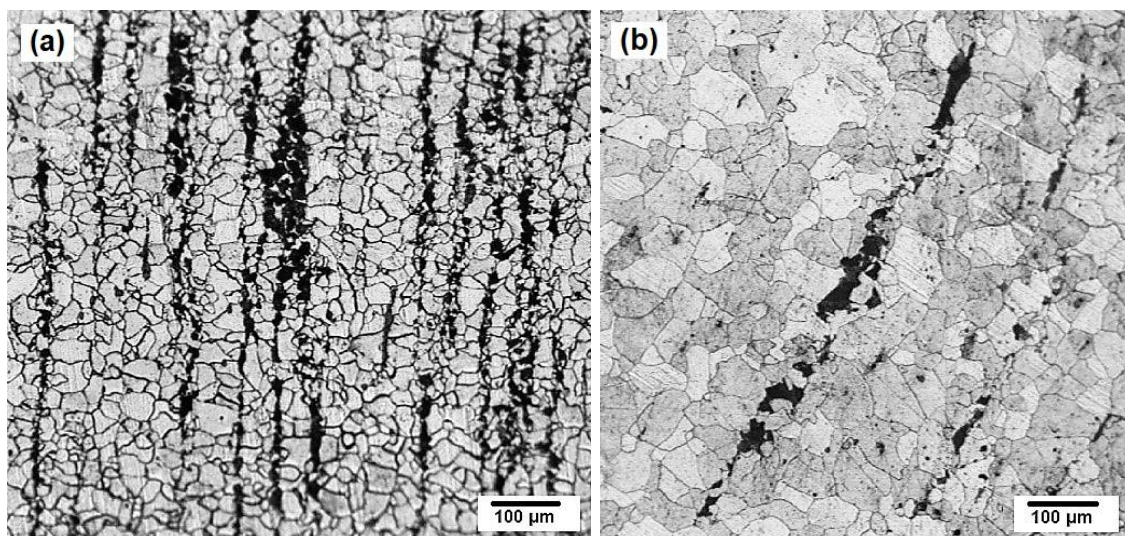
A Figura 1 mostra a curva de revenimento obtida a partir dos valores médios de dureza Rockwell B dos aços A e B.





**Figura 1.** Efeito da temperatura de revenimento na dureza dos aços A e B.

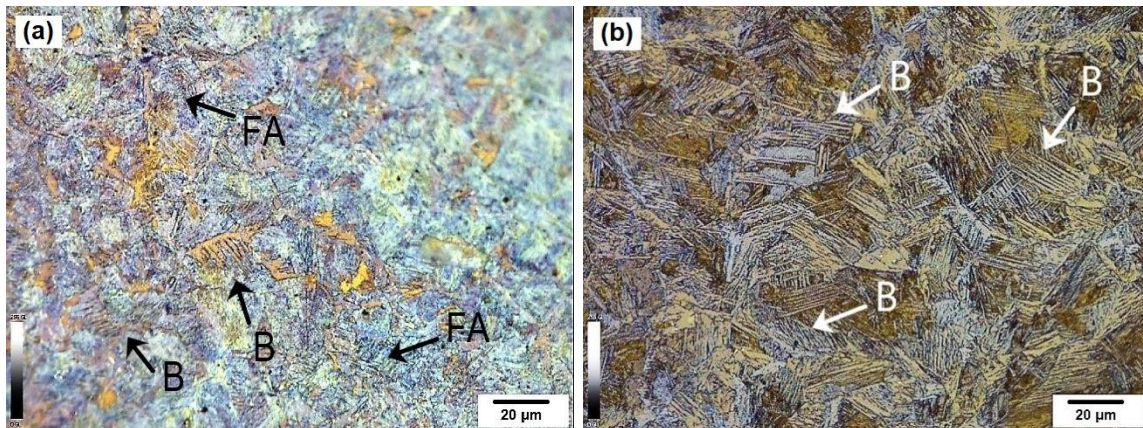
O aço B apresenta maior dureza que o A. Isso se deve ao teor de molibdênio que favorece a maior fração volumétrica de feixes de bainita com maior tamanho. As microestruturas dos aços A e B recozidos a 930 °C são observadas nas Figuras 2a e 2b, respectivamente.



**Figura 2.** Bandeamento de perlita provocado pela solicitação mecânica no forjamento em matriz ferrítica no aço A (a) e aço B (b) (Nital 2% - MOC).

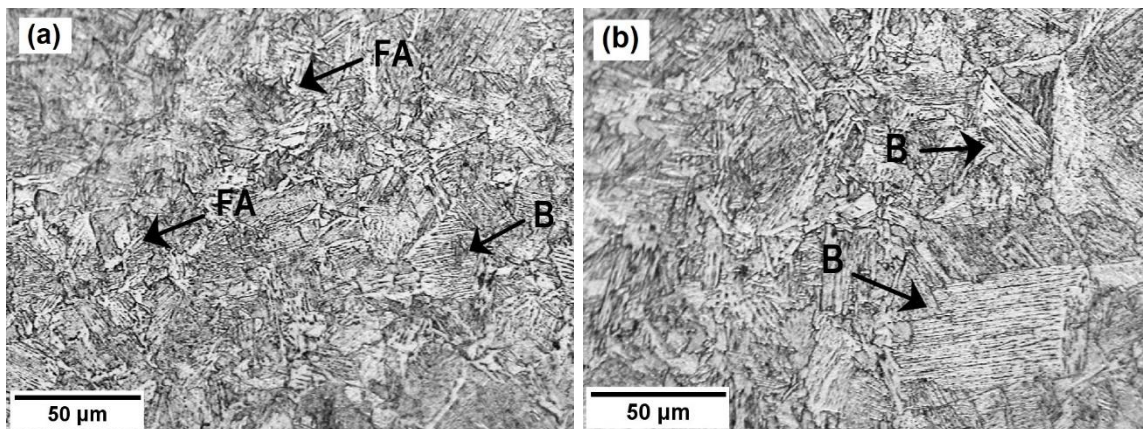
Após recozimento os aços apresentam uma matriz de ferrita poligonal com ilhas de perlita. É possível visualizar os grãos mais refinados na microestrutura do aço A devido ao maior teor de nióbio e possível formação de carbonetos que impedem o crescimento do grão. Os grãos mais grosseiros no aço B contribuem no aumento do tamanho dos feixes de bainita, responsáveis pela maior dureza deste aço [12]. Após têmpera a 900 °C os aços apresentam microestruturas ferríticas-bainíticas. No aço A predominam os constituintes displacivos, principalmente ferrita acicular e bainita (Figura 3a). O aço B apresenta maior quantidade de bainita, como pode ser visto na Figura 3b.





**Figura 3.** Regiões de ferrita acicular (FA) em maior quantidade no aço A (a) e bainita (B) em maior quantidade no aço B (b) após têmpera a 900 °C (Lepera - MOC).

Após revenimento a 450 °C não há alteração significativa na microestrutura conforme observado nas Figuras 4a e 4b.



**Figura 4.** Ferrita acicular (FA) e bainita (B) após têmpera a 900 °C e revenimento a 450 °C no aço A (a) e aço B (b) (Nital 2% - MOC).

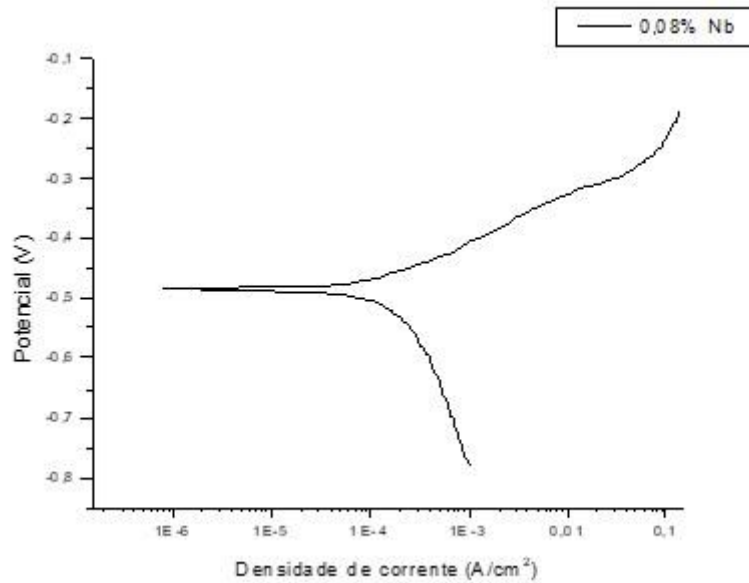
A Tabela 2 apresenta os valores médios da energia absorvida para os ensaios de impacto na temperatura de - 20 °C nos aços após têmpera a 900 °C e revenimento a 450 °C.

**Tabela 2.** Valores médios da energia absorvida dos aços A e B

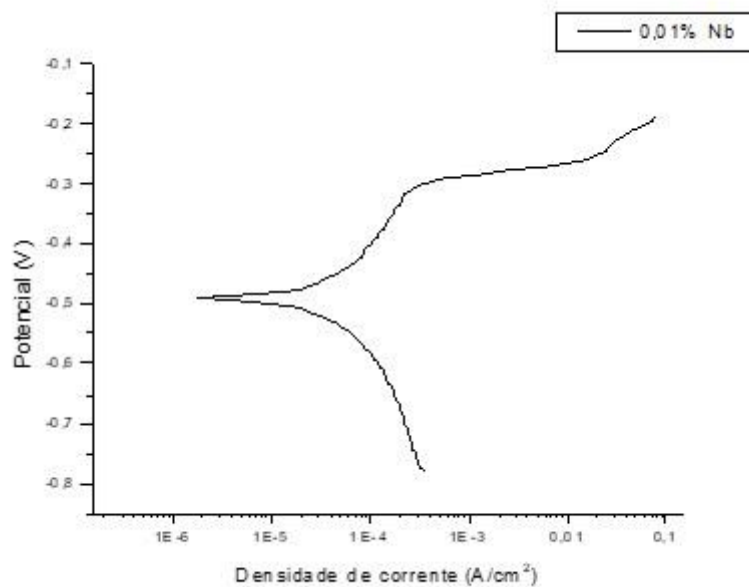
Aços	Energia (J)
A	149 ± 6
B	13 ± 1

A maior tenacidade do aço A pode ser justificada pelo menor tamanho de grão. Em especial, a presença de ferrita acicular tem grande influência na tenacidade, uma vez que esta estrutura atua como barreira à propagação de trincas nestas temperaturas [13].

As Figuras 5 e 6 mostram as curvas de polarização dos aços A e B em água do mar simulada.



**Figura 5.** Curva de polarização potenciodinâmica do aço A em água do mar simulada (NaCl 3,5%).



**Figura 6.** Curva de polarização potenciodinâmica do aço B em água do mar simulada (NaCl 3,5%).

É possível observar que as curvas de polarização dos aços A e B são semelhantes, revelando que o processo anódico corresponde à oxidação do material. A partir da extrapolação de Tafel feita nas curvas de polarização tem-se os valores apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) extrapolados para os aços A e B

Aços	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
A	-0,485	$12,65 \times 10^{-6}$
B	-0,510	$13,96 \times 10^{-5}$

O maior potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , para o aço A mostra que a resistência à corrosão do aço microligado em água do mar é melhorada pela adição de nióbio. Resultados da literatura confirmam que a resistência à corrosão de um aço microligado na água do mar simulada aumenta com a precipitação de carbonetos finos de nióbio distribuídos homogeneamente na matriz [14].

### 3 CONCLUSÃO

- O nióbio favorece as estruturas aciculares, enquanto o molibdênio influencia o crescimento dos feixes de bainita;
- O maior tamanho dos feixes de bainita é responsável pelo aumento da dureza dos aços microligados;
- O nióbio promove o refino do grão e aumenta a tenacidade;
- O nióbio aumenta a resistência à corrosão em água do mar simulada.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Grupo Metal pelas amostras dos aços forjados e à CAPES pela bolsa de mestrado.

### REFERÊNCIAS

- 1 Kumar BVR. A review on importance of microalloying in steel. International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). 2014; 5(2): 187-193.
- 2 Gladman T. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. [S.I.]. New York: CRC Press; 1997.
- 3 American Petroleum Institute. Specification for line pipe. ANSI/API SPECIFICATION 5L. Washington D.C.: American Petroleum Institute, 2008.
- 4 Krauss G, Thompson SW. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultra-Low Carbon Steels [J]. ISIJ Int. 1995; 35(8): 937.
- 5 Xiao F, Liao B, Ren D, Shan Y, Yang K. Acicular ferritic microstructure of a low-carbon Mn–Mo–Nb microalloyed pipeline steel. Materials Characterization. 2005; 54(4-5): 305-314.
- 6 Yang J, Liu Q, Sun D, Li X. Microstructure and Transformation Characteristics of Acicular Ferrite in High Niobium-Bearing Microalloyed Steel. Journal of Iron and Steel Research, Int. 2010; 17(6): 53-59.
- 7 Fu LM, Wang HR, Wang W, Shan AD. Austenite grain growth prediction coupling with drag and pinning effects in low carbon Nb microalloyed steels, Mater. Sci. Technol. 2011; 27(6): 996–1001.
- 8 Bhadeshia HKDH. Bainite in Steels: Theory and Practice. 3<sup>th</sup> ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group; 2018.
- 9 Xu G, Liu F, Wang L, Hu H. A new approach to quantitative analysis of bainitic transformation in a superbainite steel. Scripta Materialia. 2013; 68(11):833-836.
- 10 Hu F, Hodgson PD, Wu KM. Acceleration of the super bainite transformation through a coarse austenite grain size. Materials Letters. 2014; 122(1):240-243.
- 11 Isasti N, Badiola DJ, Taheri ML, Uranga P. Phase Transformation Study in Nb-Mo Microalloyed Steels Using Dilatometry and EBSD Quantification. Metallurgical and Materials Transactions A. 2013; 44(8): 3552-3563.
- 12 Kang DH, Lee HW. Microstructure and Hardness Change in High Temperature Service Depending on Mo Content in 2.25Cr-1Mo Steel Weld Metals. Met. Mater. Int. 2011; 17(6): 963-967.



- 13 SHIN SY, Hwang B, Lee S, Kim NJ, Ahn SS. Correlation of microstructure and Charpy impact properties in API X70 and X80 line-pipe steels. *Materials Science and Engineering A*. 2007; 458(1): 281–289.
- 14 Zhao Q, Wang Z, Fan E, Wu X, Huang Y, Li X. Effects of Nanosized Nb Carbide Precipitates on the Corrosion Behavior of High-Strength Low-Alloy Steel in Simulated Seawater. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017; 12(9): 7989 – 7996.